

PROBLÈME I

Étude d'un moteur Diesel

Partie A. Modèle de Carnot

I.1) Un machine de Carnot est une machine **réversible** dont le cycle est constitué de **deux adiabatiques** et **deux isothermes**.

I.2) Un moteur reçoit de l'énergie de la source chaude $Q_c > 0$ et en donne une partie à la source froide $Q_f < 0$ et le reste sous forme de travail $W < 0$.

I.3) Le rendement est défini comme le rapport de la grandeur énergétique utile, ici le travail fourni $-W$, sur la grandeur énergétique coûteuse, ici le transfert thermique reçu de la source chaude Q_c : $r = \frac{-W}{Q_c}$.

En vertu du premier principe $\Delta\mathcal{E}_m + \Delta U = Q_c + Q_f + W$. Sur un cycle $\Delta\mathcal{E}_m + \Delta U = 0$ si bien que $-W = Q_c + Q_f$.

Le rendement d'un moteur ditherme est donc $r = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$.

Pour la machine de Carnot qui est réversible, le deuxième principe s'écrit $\Delta S = S_e = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}$.

Sur un cycle $\Delta S = 0$ donc $\frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$.

Le rendement d'un moteur de Carnot est donc $r_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.

Partie B. Cycle de Sabathé

I.4) La quantité de matière d'air est donnée par la loi des gaz parfaits : $n = \frac{P_A V_A}{RT_A} = 7,45 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

La masse d'air est donc $m = nM = 2,16 \text{ g}$.

I.5) On connaît $V_B = \frac{V_A}{16} = 0,125 \text{ L}$.

L'évolution entre A et B est adiabatique et réversible. Pour un gaz parfait, les lois de Laplace s'appliquent soit $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$. Il vient $T_B = T_A \alpha^{\gamma-1} = 952 \text{ K}$.

De même, $PV^\gamma = \text{cste}$ d'où $P_B = P_A \alpha^\gamma = 47,2 \text{ bar}$.

I.6) L'automobile consomme 6 L de gazole par heure, soit 0,1 L par minute. Or, le moteur effectue 2000 tours soit 1000 cycles par minute. La volume de gazole consommé par cycle est donc $V' = 0,1 \text{ mL} = 10^{-7} \text{ m}^3$, soit une masse $m' = \mu V' = 8,5 \times 10^{-5} \text{ kg} = 0,085 \text{ g}$. Elle est bien quasiment égale à $m/25 = 0,086 \text{ g}$.

I.7) L'énergie libérée par la combustion de la masse m' de gazole est $Q_{BD} = m'q_c = 3,81 \text{ kJ}$. Il s'agit du transfert thermique reçu par l'air de la source chaude.

I.8) La phase $B \rightarrow C$ est isochore donc le travail reçu est nul. En appliquant le premier principe, il vient $\Delta U = Q_{BC} = \frac{20}{100} Q_{BD} = 762 \text{ J}$. Or pour un gaz parfait $\Delta U = mc_V \Delta T$ avec $c_V = c_P/\gamma$. On en déduit $T_C = T_B + \frac{\gamma \Delta U}{mc_P} = 1433 \text{ K}$.

On a aussi $V_C = V_B = 0,125 \text{ L}$ et $P_C = \frac{nRT_C}{V_C} = 71,0 \text{ bar}$.

La phase $C \rightarrow D$ est isobare donc on peut appliquer le premier principe avec l'enthalpie. Le travail autre que celui des forces de pression étant nul, il vient $\Delta H = Q_{CD} = \frac{80}{100} Q_{BD} = 3,05 \text{ kJ}$. Or pour un gaz parfait $\Delta H = mc_P \Delta T$ donc

$$T_D = T_C + \frac{\Delta H}{mc_P} = 2816 \text{ K}.$$

On a aussi $P_D = P_C = 71,0 \text{ bar}$ et $V_D = \frac{nRT_D}{P_D} = 0,246 \text{ L}$.

I.9) L'évolution entre D et E est adiabatique et réversible donc $TV^{\gamma-1} = \text{cte}$. Il vient $T_E = T_D(V_D/V_E)^{\gamma-1} = 1243 \text{ K}$. La phase $E \rightarrow A$ est isochore donc le travail reçu est nul. En appliquant le premier principe, il vient $\Delta U = Q_{EA}$.

Or, $\Delta U = m_{CV} \Delta T$. On a alors $Q_{EA} = \frac{m_{CV}}{\gamma} (T_A - T_E) = -1,46 \text{ kJ}$.

I.10) Sur un cycle, $\Delta U = 0$. Or $\Delta U = W + Q_{BD} + Q_{EA}$ donc $W = -Q_{BD} - Q_{EA} = -2,35 \text{ kJ}$.

I.11) Le moteur produit $2,35 \text{ kJ}$ par cycle, soit $2,35 \text{ MJ}$ par minute, soit 39 kJ par seconde. La puissance mécanique générée est donc de $P = 39 \text{ kW}$.

I.12) L'énergie coûteuse est l'énergie fournie par la réaction de combustion Q_{BD} .

Ainsi le rendement du cycle de Sabathé est $r = \frac{-W}{Q_{BD}} = 0,62$.

I.13) La température la plus faible est atteinte en A et la plus élevée en D donc $r_C = 1 - \frac{T_A}{T_D} = 0,89$.

On retrouve $r < r_C$ ce qui est accord avec le théorème de Carnot stipulant qu'aucune machine ditherme réelle ne peut être plus efficace qu'une machine de Carnot fonctionnant entre les deux mêmes sources.

La valeur théorique obtenue pour le cycle de Sabathé est tout de même bien supérieure aux valeurs expérimentales qui sont de l'ordre de 30% . Ceci est dû au modèle simplifié utilisé.

PROBLÈME II

L'air humide

Partie A. Grandeurs caractérisant un air humide

II.1) La pression partielle de vapeur d'eau est p_v et celle de l'air sec $p_{as} = p - p_v$.

D'après la loi des gaz parfaits,

$$m_v = n_v M_e = \frac{M_e p_v V}{RT} \quad m_{as} = n_{as} M_{as} = \frac{M_{as} (p - p_v) V}{RT}$$

si bien que l'humidité absolue vaut $x = \frac{m_v}{m_{as}} = \frac{M_e p_v}{M_{as} (p - p_v)}$ qui est l'expression demandée avec $\delta = \frac{M_e}{M_{as}}$.

II.2) x est une fonction croissante de p_v . Or la pression partielle d'eau prend pour valeur maximale la pression de vapeur

saturante. Ainsi $x_{\max} = \frac{M_e p_{\text{sat}}(T_0)}{M_{as} (p - p_{\text{sat}}(T_0))} = 1,1 \times 10^{-2}$ avec $p_{\text{sat}}(T_0) = 1,75 \times 10^3 \text{ Pa}$.

II.3) La masse de vapeur initialement présente dans la chambre à la température $T_i = 18^\circ\text{C}$ pour laquelle $p_{\text{sat}}(T_i) = 2,1 \times 10^3 \text{ Pa}$ est :

$$m_i = n_i M_e = \frac{M_e p_v(T_i) V}{RT_i} = HR_i \times \frac{M_e p_{\text{sat}}(T_i) V}{RT_i} = 0,31 \text{ kg}$$

Pendant ses 10 h de sommeil réparateur, le dormeur produit une masse $m' = 0,30 \text{ kg}$ de vapeur d'eau. Ainsi, la chambre étant hermétiquement fermée, la masse de vapeur présente à son réveil est $m_f = m_i + m' = 0,61 \text{ kg}$.

À la température finale $T_f = 16^\circ\text{C}$ telle que $p_{\text{sat}}(T_f) = 1,8 \times 10^3 \text{ Pa}$, l'humidité relative est alors

$$HR_f = \frac{p_v(T_f)}{p_{\text{sat}}(T_f)} = \frac{m_f RT_f}{M_e p_{\text{sat}}(T_f) V} = 1,1$$

soit plus de 100% ce qui est impossible.

On en déduit que l'air de la chambre est saturé en vapeur, soit $HR = 100\%$, et que de l'eau s'est condensée sur les parois froides.

II.4) L'air étant renouvelé, la pièce se remplit de l'air extérieur de température $T_a = 10^\circ\text{C}$ et la pression partielle de l'eau est $p_{\text{sat}}(T_a) = 1,25 \times 10^3 \text{ Pa}$. Elle contient ainsi une quantité de vapeur $n = \frac{p_{\text{sat}}(T_a)V}{RT_a}$.

La température remontant à $T_i = 20^\circ\text{C}$ telle que $p_{\text{sat}}(T_i) = 2,3 \times 10^3 \text{ Pa}$, l'humidité relative est :

$$HR = \frac{p_v(T_i)}{p_{\text{sat}}(T_i)} = \frac{nRT_i}{p_{\text{sat}}(T_i)V} = \frac{p_{\text{sat}}(T_a)T_i}{p_{\text{sat}}(T_i)T_a} = 0,56$$

Pour conclure, le fait d'aérer la pièce permet de faire diminuer l'humidité relative de celle-ci, et de rendre celle-ci plus agréable.

Partie B. Étude d'un hygromètre : le psychromètre

II.5) Pour que l'air se charge d'humidité, il faut que de l'eau **s'évapore** du tissu mouillé, ce qui nécessite un transfert thermique important. Cette énergie est soutirée à l'air, qui se refroidit donc.

II.6) L'air sec est le même initialement qu'à la fin (masse m), mais avec une température T .

La valeur d'eau provient :

- pour partie de la vapeur qui était mélangé à l'air sec dans l'air humide étudié, de masse $x.m$ et de température T ;
- pour le reste d'eau liquide dans le tissu mouillé, de masse $(x_{\text{sat}}(T_h) - x).m$ et de température T_h .

II.7) Le processus se fait à pression constante, on peut utiliser le premier principe avec l'enthalpie pour décrire l'évolution de ce système : $\Delta\mathcal{E}_m + \Delta H = Q + W'$.

La variation d'énergie mécanique est négligeable, il n'y a pas de parties mobiles donc $W' = 0$ et on suppose la transformation adiabatique soit $Q = 0$. On en conclut que $\Delta H = 0$.

On décompose le système en trois parties :

- l'air sec de masse m dont la température passe de T à T_h ce qui donne une variation d'enthalpie $\Delta H_1 = mc_{p,\text{as}}(T_h - T)$;
- la valeur d'eau de masse $x.m$ dont la température passe de T à T_h ce qui donne une variation d'enthalpie $\Delta H_2 = xmc_{p,v}(T_h - T)$;
- l'eau initialement liquide de masse $(x_{\text{sat}}(T_h) - x).m$ qui se vaporise à la température T_h ce qui donne une variation d'enthalpie $\Delta H_3 = (x_{\text{sat}}(T_h) - x)mL_v(T_h)$.

L'enthalpie étant extensive, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$ soit :

$$mc_{p,\text{as}}(T_h - T) + xmc_{p,v}(T_h - T) + (x_{\text{sat}}(T_h) - x)mL_v(T_h) = 0 \quad \text{donc} \quad [L_v(T_h) - c_{p,v}(T_h - T)] = c_{p,\text{as}}(T_h - T) + x_{\text{sat}}(T_h)L_v(T_h)$$

ce qui donne pour conclure la relation demandée :

$$x = \frac{x_{\text{sat}}(T_h)L_v(T_h) + c_{p,\text{as}}(T_h - T)}{L_v(T_h) + c_{p,v}(T - T_h)}$$

II.8) $x_{\text{sat}}(T_h)$ a été obtenu à la question II.2). On calcule $x = 8,9 \times 10^{-3}$.

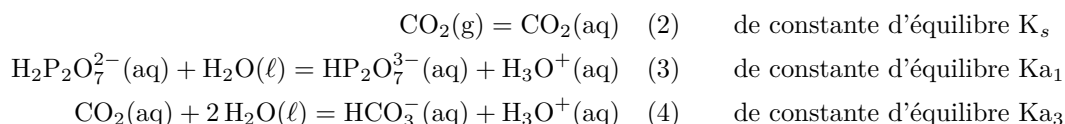
En inversant la formule obtenue à la question II.1), $p_v = p \frac{x}{\delta + x} = 1,44 \times 10^3 \text{ Pa}$.

À 20°C , $p_{\text{sat}} = 2,3 \times 10^3 \text{ Pa}$ donc $HR = \frac{p_v}{p_{\text{sat}}} = 0,62$.

PROBLÈME III

Levure chimique

III.1) La réaction (1) est une combinaison linéaire des équations de réactions suivantes :



(1) = (3) - (2) - (4) donc la constante d'équilibre de la réaction (1) est $K_{(1)}^\circ = \frac{K_{a1}}{K_{a3}K_s} = 14$.

III.2) La stœchiométrie de la réaction (1) est assurée si $n(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}) = n(\text{HCO}_3^-)$. Ces ions proviennent des solides ioniques, et ainsi il faut $n(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7) = n(\text{NaHCO}_3)$.

On en déduit :

$$\frac{m_d}{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{m_b}{M(\text{NaHCO}_3)}$$

On a de plus que la masse totale $m = m_a + m_b + m_d$.

Il vient :

$$m_b = \frac{m - m_a}{1 + \frac{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{M(\text{NaHCO}_3)}} = 3,1 \text{ g} \quad m_d = \frac{m - m_a}{1 + \frac{M(\text{NaHCO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)}} = 7,9 \text{ g}$$

III.3) Si la réaction est totale, la quantité n de CO_2 produit est égale à la quantité initiale des ions, c'est-à-dire à :

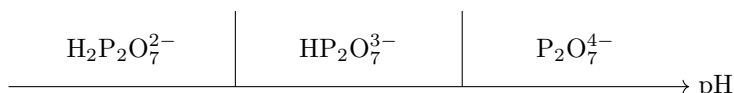
$$n = \frac{m_d}{M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{m - m_a}{M(\text{NaHCO}_3) + M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

D'après la loi des gaz parfait, cela représente un volume $V = \frac{nRT}{p} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,3 \text{ L}$.

III.4) Par définition $\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = -\text{pH}$: la courbe 4 correspond à H_3O^+ .

Le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]/(c^\circ)^2 = 10^{-14}$ donc $\log([\text{HO}^-]/c^\circ) = \log(K_e) - \log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = \text{pH} - 14$: la courbe 5 correspond à HO^- .

La diagramme de prédominance des espèces phosphatées est :



Ainsi les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement aux espèces $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

III.5) Aux points P et Q les espèces conjuguées des couples acide-base ont même concentration, le pH est alors égal au pKa du couple. Ainsi, l'abscisse du point P est $\text{pKa}_1 = 6,7$ et celle du point Q est $\text{pKa}_2 = 9,3$.

III.6) C_p est la concentration d'une espèce phosphatée lorsqu'elle est largement majoritaire sur les autres. En utilisant par exemple la courbe 1, l'espèce $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ domine largement à pH faible et on lit que $\log(C_p/c^\circ) = -0,4$ d'où $C_p = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité d'espèces phosphatées dans un sachet a été obtenue à la question III.3). En dissolvant ce sachet dans $V = 100 \text{ mL}$, la concentration obtenue est $C_p = \frac{n}{V} = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui est proche du résultat précédent.

III.7) La réaction (1) étant totale, et le mélange stœchiométrique, il ne reste plus aucun réactif. Le dioxyde de carbone a été dégazé, donc la seule espèce présente a priori est l'ion monohydrogénodiphosphate $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

Ce dernier est un amphotère acido-basique, il se dismute partiellement en produisant des ions $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en quantités égales. Sur le graphe de la figure 8, on cherche l'intersection des courbes 1 et 3 correspondant à ces deux ions : son abscisse est le pH de la solution : on trouve $\text{pH} = 8,0$.

III.8) On écrit la formule d'Henderson pour les 2 couples :

$$\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log\left(\frac{[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) \quad \text{pH} = \text{pKa}_1 + \log\left(\frac{[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]}{[\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}]}\right)$$

Puis on somme les deux équations membre à membre :

$$2 \text{ pH} = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 + \log\left(\frac{[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]}{[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]}\right) = \text{pKa}_1 + \text{pKa}_2 \quad \text{puisque } [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = [\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}]$$

Pour conclure, $\text{pH} = \frac{\text{pKa}_1 + \text{pKa}_2}{2} = 8,0$.